纳秒激光对磷酸二氢钾晶体的辐照效应及其损伤机理研究*

郜洋[1]，陈元攀[1]，周鑫[1]，王玉冉[2]，马婷婷[1]，张丽卿[1*]，周磊[1]，郝辰春[1]，邱荣[1]

[1]（极端条件物质特性联合实验室 西南科技大学，四川 绵阳 621010）

[2]（新疆科技学院，新疆 库尔勒 841000）

摘 要：借助场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)和红外光谱(IR)微区分析技术，研究 KDP 晶体被不同波长的纳秒激光以不同能量密度辐照后的表面形貌、微结构、化学键振动以及晶体光学性能随激光能量密度的变化规律。SEM 结果表明，随着激光辐照能量密度的增加，KDP 晶体表面损伤呈现三个明显区域，损伤面积随激光能量密度的增加非线性地增大；同时，相同能量密度下，355nm 激光形成的损伤面积远大于 1064nm 激光的损伤面积。红外光谱分析表明，辐照导致 KDP 晶体氢键断裂、脱水，PO_4^{3-}四面体和 $H_2PO_4^-$基团中的化学键振动混乱，并且有 P=O 和 P-H 键生成。同时，发现辐照后的 KDP 晶体表面反射率下降，被潮解。而且，随激光能量密度的增加，KDP 晶体在激光能量沉积热效应的作用下，中心区域先损伤，再退火修复，之后再次损伤；其中，KDP 晶体被激光以 10J/cm^2 的能量密度辐照后，中心区域所有化学键振动明显减弱，甚至消失，损伤最重。

关键词：纳秒激光辐照；KDP 晶体；光学性能；微结构;化学键振动

中图分类号：TP393

Irradiation Effects of Nanosecond Laser on Potassium Dihydrogen Phosphate Crystals and Its Damage Mechanisms

GAO Yang [1], CHEN Yuanpan [1], ZHOU Xin [1],WANG Yuran [2],MA Tingting [1], ZHANG Liqing [1*], ZHOU Lei [1], HAO Chenchun [1], QIU Rong [1]

[1](*Joint Laboratory of Extreme Conditions, Southwest University of Science and Technology, Mianyang, Sichuan 621010*)

[2](*Xinjiang University of Science and Technology, Korla 841000, Xinjiang*)

* 本文系国家自然科学基金项目（项目编号：11675231）的研究成果之一。本文系四川省重点研发项目（项目编号：2022YFG0263）的研究成果之一。本文系引进人才项目（项目编号：21zx7109）的研究成果之一。本文系引进人才项目（项目编号：21zx7110）的研究成果之一。

Abstract: The surface morphology, microstructures, chemical bond vibrations and optical performances of Potassium dihydrogen phosphate (KDP) crystals induced by nanosecond laser with different wavelengths, at different energy density are studied by means of field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and infrared spectroscopy (IR) microanalysis techniques. SEM results showed that with the increase of laser irradiation energy density, the damage region on KDP surfaces presented three parts evidently. And the damage area increases nonlinearly with the laser energy density. Meanwhile, at the same energy density, the damage area induced by the 355nm nanosecond laser is much larger than that of the 1064nm nanosecond laser. Infrared spectroscopy results revealed that the laser irradiation leads to a break in hydrogen bonds and a dehydration of KDP crystals, in conjunction with a generation of P=O and P-H bonds due to the vibrational mode disorder of the PO_4^{3-} tetrahedron and $H_2PO_4^-$ groups after laser irradiation. Simultaneously, after irradiation, the surface reflectivity of KDP crystals decreased and the surface is roughened. Moreover, with the increase of the laser energy density, the KDP crystal is damaged firstly, and then is annealed and repaired, finally is destroyed again under the thermal effects of the laser energy deposition. In addition, after irradiation with the energy density of $10J/cm^2$, all vibration modes of KDP crystals weaken or even disappear, and the sever damage occurs.
Key words: Nanosecond laser irradiation; KDP crystals; Optical performances; Microstructures; Chemical bond vibrations

1 引言

在常温下，磷酸二氢钾(KH_2PO_4、简称 KDP)晶体结构属于四方晶系。KDP晶体是 PO_4^{3-}基团通过氢键连接形成三维骨架型氢键体系。其中，P 原子和周围顶角的 4 个 O 原子以化合键结合成 PO_4^{3-}基团，是正四面体结构，每个 K 原子与周围的 8 个 O 原子连接，也可以把 KDP 晶体结构视作 K^+和 $H_2PO_4^-$以离子键为主构成的离子晶体[1]。

可见，KDP 晶体在常温下无极性轴和对称中心，所以 KDP 晶体具有压电性、电光性和非线性光学性。因此， KDP 晶体作为多功能的非线性光学材料，可通过声光电的调制，达到频率相干输出，常被制作成激光器的调 Q 开关、倍频转换器、振荡器、调制器、压电换能器等器件[2]。除此之外，KDP 晶体最受青睐的是其还具有的大的非线性系数、宽的透光波段(178-1460nm)、强的抗辐照性能、易

完成光偏振态的匹配和可生长成为超大尺寸单晶等优点。因此，KDP 晶体是目前在高功率激光器中不可替代的非线性光学单晶材料，也是唯一能够满足惯性约束核聚变(Inertial Confinement Fusion，简称 ICF)工程要求的大尺寸非线性光学晶体材料[3-4]。

在 ICF 装置中，KDP 晶体在长时间强激光辐照下，会发生晶体结构和光学性能的劣化。激光对 KDP 晶体的这些辐照损伤大大降低了激光可输出的能流密度，并且缩短了晶体的使用寿命。因此，KDP 晶体的激光辐照损伤关乎 ICF 工程的安全性和稳定性，是阻碍 ICF 技术进步及实际应用的一大障碍。研究激光对 KDP 晶体辐照效应及机理，是 KDP 晶体能够在 ICF 装置中充分使用的必不可少的重要环节。

继我国“神光III”主机和点火工程被列为国家重大工程发展战略之后，KDP 晶体激光辐照效应逐渐成为学术界的研究热点。理论上，研究发现不同能量，不同脉宽的连续激光，在材料表面的能量累积有不同的时间分布，所以产生不同的辐照效应。具体地，当材料对辐照光子进行本征吸收，材料主要受热效应影响，光子对材料产生退火修复或汽化损伤；当激光热作用引起材料内部的自由电子对激光产生共振吸收，引发自由电子雪崩电离，光子对材料产生刻蚀损伤；当入射激光强度够大，材料对辐照的光子进行非本征吸收，材料主要受“冷”效应影响，光子也可能会对材料进行刻蚀损伤[5]。

实验上，一方面，学者们借助电镜直接观测了激光对 KDP 晶体的损伤形貌和损伤点的分布。研究发现波长为 1064nm，脉冲宽度约 9.5ns，光斑面积约 0.62mm^2 的激光辐照下，KDP 晶体内损伤点主要是由中心空洞、定向裂纹和微变区构成，中心空洞尺寸在 2-30μm 之间，中心空洞和损伤的空洞内壁中存在由电介质击穿引起的熔融物[6]。并且发现损伤点的位置分布与激光辐照光束的能量密度之间存在紧密联系，波长为 351nm 的激光光束在能量密度低于 6J/cm^2 时，不仅光斑的能量分布均匀，而且对 KDP 晶体造成的损伤点的分布也较为均匀；当激光的能量密度高于 6.7J/cm^2 时，光斑的能量和损伤点的分布都呈现较为明显的高斯分布状态[7]。另一方面，学者们利用光谱技术间接分析了激光引起 KDP 晶体的微结构变化。红外光谱分析发现波长为 355nm，脉宽约为 7ns，光斑直径约为 1mm，重复频率为 1Hz 的激光对 KDP 晶体进行多次辐照处理后，位于 2358cm$^-$

^{1} 振动峰代表的 P-OH 拉伸振动在激光辐照后表现出明显的不同，说明该振动模式是反映激光损伤效果的关键[8]。另外，拉曼光谱分析发现不同能量密度激光辐照后的 KDP 晶体，损伤区域有新的散射峰出现[9]。由于激光与 KDP 晶体相互作用时会产生高温高压区域，使 KDP 晶体局部可能会发生相变，导致 KDP 晶体脱水生成磷酸盐，在光谱上显示出新的振动峰[9]。除了损伤之外，还发现激光对 DKDP 晶体有退火、修复的效应。波长 355nm，脉宽可调（300~800ps）的三倍频激光，重复频率 100Hz，在靶面最大能量密度达到 10J/cm^2 时，DKDP 晶体样品的损伤阈值有明显提高，最高可提升 1 倍，测试其损伤阈值大于 21.6J/cm^2 [10]。基于多种实验现象，学术界认为激光对 KDP 晶体损伤过程不是单一因素造成的，可能是由前驱体线性吸收或缺陷辅助多光子吸收，甚至有可能是几种甚至是多种因素的共同作用导致的[11]。

可见，KDP 晶体的辐照损伤与激光波长、能量密度、光斑大小以及脉冲宽度有关，是一个非常复杂的物理化学过程。尽管实际生产中会采用新的技术不断优化 KDP 晶体的生长过程，使其激光损伤阈值得到提升。但是，由于 KDP 晶体内部存在众多稳态和瞬态晶格缺陷，导致获得各项性能参数最佳的 KDP 晶体的实际激光损伤阈值依旧远小于通过结构理论计算获得的理论激光损伤阈值。目前激光辐照对 KDP 晶体产生损伤的过程及损伤的机理尚不明确。

本文借助 FE-SEM 和 IR，对被不同波长的纳秒激光以不同的能量密度辐照的 KDP 晶体样品进行分析表征。研究不同条件下，KDP 晶体的微结构和光学性能变化对纳秒激光波长和能量密度的依赖性，进而，探讨纳秒激光对 KDP 晶体的辐照效应及损伤机理。

2 实验装置及过程

实验所用的 KDP 晶体样品，厚度约为 1mm，每片样品大小规格是 10×10mm^2。样品单面经过抛光处理，另一面未经抛光处理，其中，抛光晶面的晶向为(100)。



图 1 (a)激光辐照实验平台图，包括功率计、聚焦透镜和准直光源；(b)激光辐照 KDP 晶体的平视图

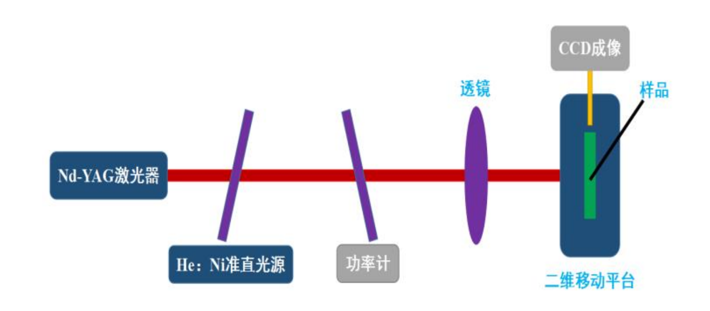


图 2 纳秒激光辐照实验光路图

纳秒激光辐照实验是在西南科技大学极端条件物质特性联合实验室完成的[12-14]。辐照实验系统主要由激光器、聚焦透镜、准直光源、功率计、二维可调样品载物台、成像 CCD 及计算机等组成(图 1)。激光器技术参数，详见表 1。辐照环境温度是室温。纳秒激光辐照实验光路图，如图 2 所示。激光脉冲能量计算公式为：

$$激光脉冲能量 = 能量密度 \times 光斑面积 \times 1000 \qquad (式\ 1)$$

其中，激光脉冲能量的单位是 mJ、能量密度的单位是 J/cm^2、光斑面积的单位是 cm^2，公式 1 中参数 1000 的物理含义是为了统一单位，把 J 变换为 mJ。KDP 晶体样品固定在载物台上(图 1b)，使用 355nm 和 1064nm 两种波长的纳秒激光对样品进行辐照。激光的能量密度均为 6、8、10、13 和 15J/cm^2。由于不同波长的激光光斑面积不同，所以设置的激光脉冲能量也不同。根据式 1 计算得：355nm 激光脉冲能量分别为 23.27、31.02、38.78、50.41 和 58.17mJ；1064nm 激光脉冲能量分别为 66.91、89.22、111.52、144.98 和 167.28mJ。由于波长 355nm 的激光光斑面积较小，每个样品辐照 6 次，每次辐照间隔 2mm，上

下间隔 2mm，排列两行；波长 1064nm 的激光光斑面积较大，每个样品辐照 4 次，每次辐照间隔 3mm，上下间隔 3mm 排列两行。激光辐照实验参数，详见表 2。

表 1 激光器技术参数

波长(nm)	激光脉宽(ns)	光斑面积 (cm^2)	激光焦距 (mm)	透镜表面光斑半径(mm)
355	6-9	3.88×10^{-3}	3310	0.38
1064	8-12	1.12×10^{-2}	3700	0.63

表 2 纳秒激光辐照实验参数

激光波长(nm)	样品编号	能量密度(J/cm^2)	脉冲能量 (mJ)
355	1	6	23.27
	2	8	31.02
	3	10	38.78
	4	13	50.41
	5	15	58.17
1064	6	6	66.91
	7	8	89.22
	8	10	111.52
	9	13	144.98
	10	15	167.28
0	11	0	0

两种波长(355nm 和 1064nm)纳秒激光辐照后，采用 FE-SEM 和 IR 光谱仪，对 KDP 晶体样品的表面形貌、微结构和光学性能进行了分析表征。两种分析仪器的扫描区域均为 KDP 晶体的（100）抛光面激光辐照的损伤区域。FE-SEM 的型号为 ULTRA55，最大加速电压为 35kV，在高真空模式下，电子能量为 10keV 下，对 KDP 样品的激光辐照区域进行电子图像扫描。IR 是美国 PE 公司生产的型号是 SPECTRUM ONE 红外反射光谱仪，最高分辨率优于 $0.5cm^{-1}$，波数精度

优于 0.01cm^{-1}，RMS 信噪比为 100000：1，IR 测试的波数范围是 400-4000cm^{-1}，分析光束直径约为 2μm，分析光束聚焦于损伤区，进行微区分析，排除了非辐照区的信号干扰。

3　实验结果及讨论

3.1　两种纳秒激光不同能量密度辐照 KDP 晶体的 SEM 分析

为了获得损伤点附近较全面的信息，挑选多个激光辐照损伤点中较为有代表性的损伤点，使用 SEM 进行表面形貌观测。图 3 和图 4 分别给出波长为 355nm 和 1064nm 的纳秒激光在不同能量密度辐照后，放大 100 倍 KDP 晶体的损伤形貌图。从图 3 和图 4 看到：未辐照的样品表面平整，存在的个别的颗粒点，可能是在晶体生长过程或晶体抛光处理中引起的微小凸起；低能量密度(6J/cm^2、8J/cm^2 和 10J/cm^2)的激光辐照后，损伤点未产生明显碎裂，尤其在波长为 1064nm 激光辐照下，KDP 晶体表面只有轻微损伤；随着激光能量密度的增大，在能量密度为 13J/cm^2 和 15J/cm^2 的 355nm 纳秒激光辐照后，KDP 晶体表面产生明显碎裂，且碎裂范围随能量密度增大而增大。而 1064nm 激光以 15J/cm^2 辐照 KDP 晶体碎裂并不显著，可能是由于熔融为液态的 KDP 晶体溢出，覆盖部分裂缝产生了一定的修复。通过损伤形貌图(图 3 和图 4)，可以观测到样品损伤主要分为三个区域：中央碎裂损伤核心区、熔融压缩损伤区和外围应力损伤区。同时，在高能量密度辐照后，KDP 晶体外围应力损伤区可观测到长达几十微米的裂纹。这是由于短时间内激光辐照的热应力引起的。KDP 晶体局部受热熔融后，晶格原子间的距离增加，原子间相互作用力减弱。熔融区周围压缩损伤区的原子向熔融区挤压，原子移位，晶格扭曲畸变。而压缩损伤区外围的晶格没能及时发生同步的畸变。并且 KDP 晶体的热导率和热膨胀系数存在各向异性。因此，KDP 晶体在损伤变形的过程中，产生了热应力，出现了裂纹。相似的实验现象其他学者也曾观测到[15]。

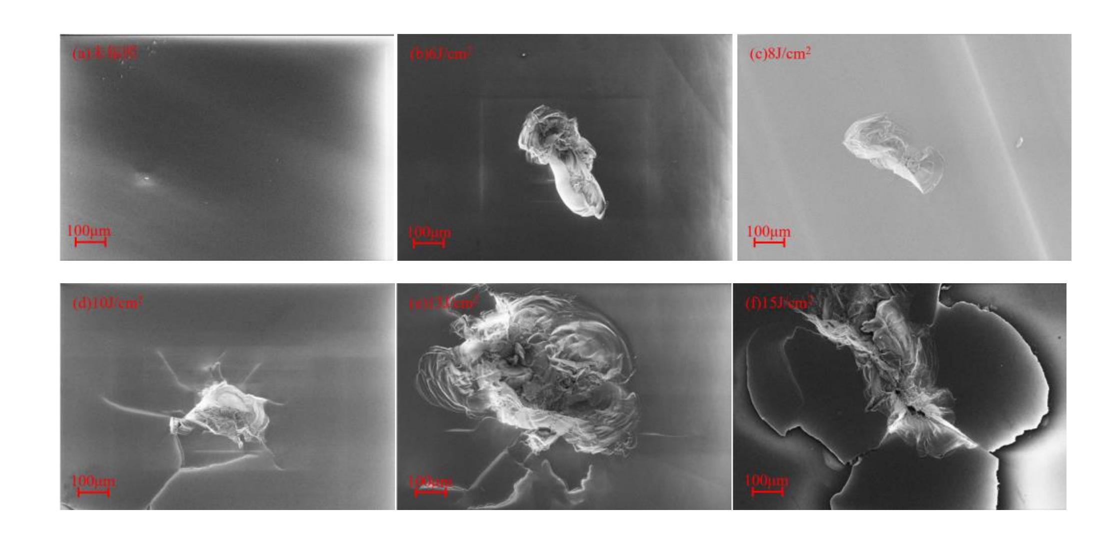


图 3 355nm 纳秒激光不同能量密度辐照后，放大 100 倍 KDP 晶体的损伤形貌图

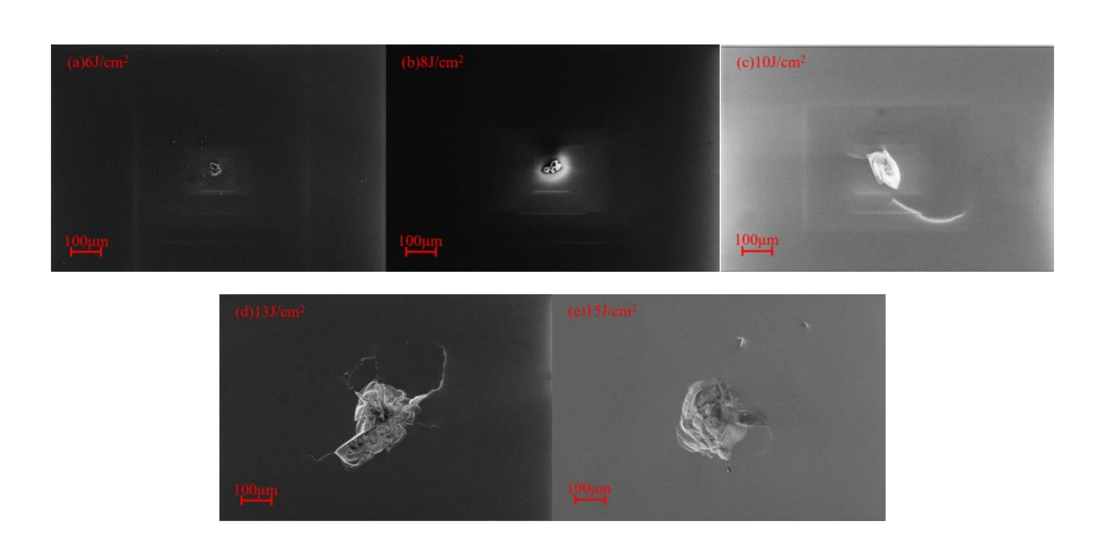


图 4 1064nm 纳秒激光较高能量密度辐照后，放大 100 倍 KDP 晶体的损伤形貌图

为了比较相同能量密度下两种波长(355nm 和 1064nm)的纳秒激光对 KDP 晶体的损伤效应，利用 Image-Pro Plus 6.0 软件测量了两种激光分别在不同能量密度辐照后损伤点的面积。并绘制出两种激光能量密度与损伤面积的关系图(图 5)。从图 5 看到，随两种激光能量密度大增大，KDP 晶体的损伤面积逐渐增大，且是非线性地增大。产生该现象的原因是损伤的积累效应。在较低能量密度(接近 KDP 晶体的辐照损伤阈值)辐照后，致密的晶体结构导致晶体没有明显的损伤；随着激光能量密度的增加，超过晶体的损伤阈值后，激光辐照使得晶格原子离位，生成缺陷，致密的晶体结构被破坏；随着激光能量的继续累积，被破坏的疏松的晶体原子更容易离位，因此，KDP 晶体的损伤面积随能量密度的增加快速地非线性增长。

通过图 5 还可以看出，相同能量密度下，355nm 激光辐照造成晶体的损伤面积远大于 1064nm 激光辐照造成的损伤面积，且 355nm 激光辐照造成晶体的损伤面积大约为同能量密度下 1064nm 激光损伤面积的 8-10 倍。产生该现象的原因是激光能量分布遵循高斯分布规律，即光斑中心区域能量分布大于边缘区域的能量分布。且由光斑半径计算公式：

$$\omega' = \lambda f / \omega\pi \tag{式 2}$$

当激光束正入射透镜时，λ 为入射激光波长，f 为透镜焦距，ω 为激光入射到透镜表面光斑半径，**ω′**为聚光斑的半径[16]。由表 1 中数据通过式 2 计算得，355nm 激光照到 KDP 样品表面时，聚光斑的半径**ω′**约为 978**μm**，1064nm 激光的聚光斑半径**ω′**约为 2005**μm**。1064nm 激光的聚光斑的半径约为 355nm 激光的两倍多。而实际光斑半径可能因透镜像差、衍射等使实际光斑比式 2 计算的光斑半径略大。可见，355nm 激光光斑面积小于 1064nm 激光光斑面积，相同能量密度下，1064nm 激光的能量更加分散，1064nm 激光光斑离光斑中心远的区域，没能对晶体造成明显的损伤，所以其造成的损伤面积更小。由光斑能量的分布导致 KDP 晶体损伤的不均匀性在文献中也有类似的报道[7]。另外，由于激光聚焦在 KDP 晶体抛光面，激光通过晶体在未抛光面发生漫反射，使一部分激光反射回晶体内，反射光对晶体也造成损伤，表现出 KDP 晶体实际损伤阈值低于理论计算的损伤阈值。

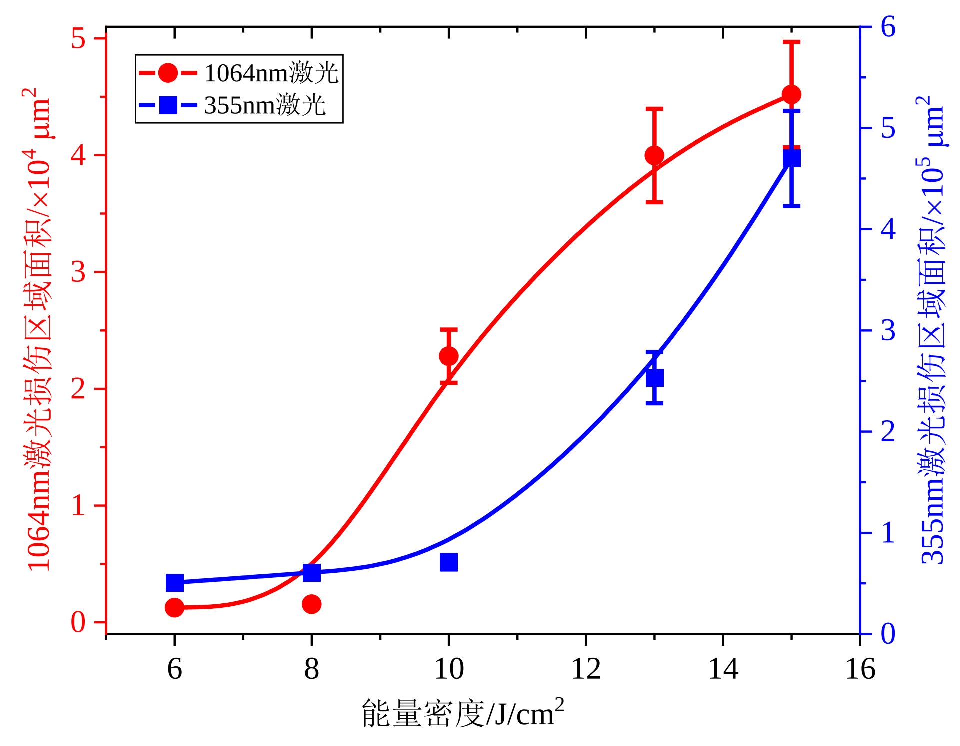


图 5 两种纳秒激光辐照 KDP 晶体的损伤面积随能量密度的变化规律

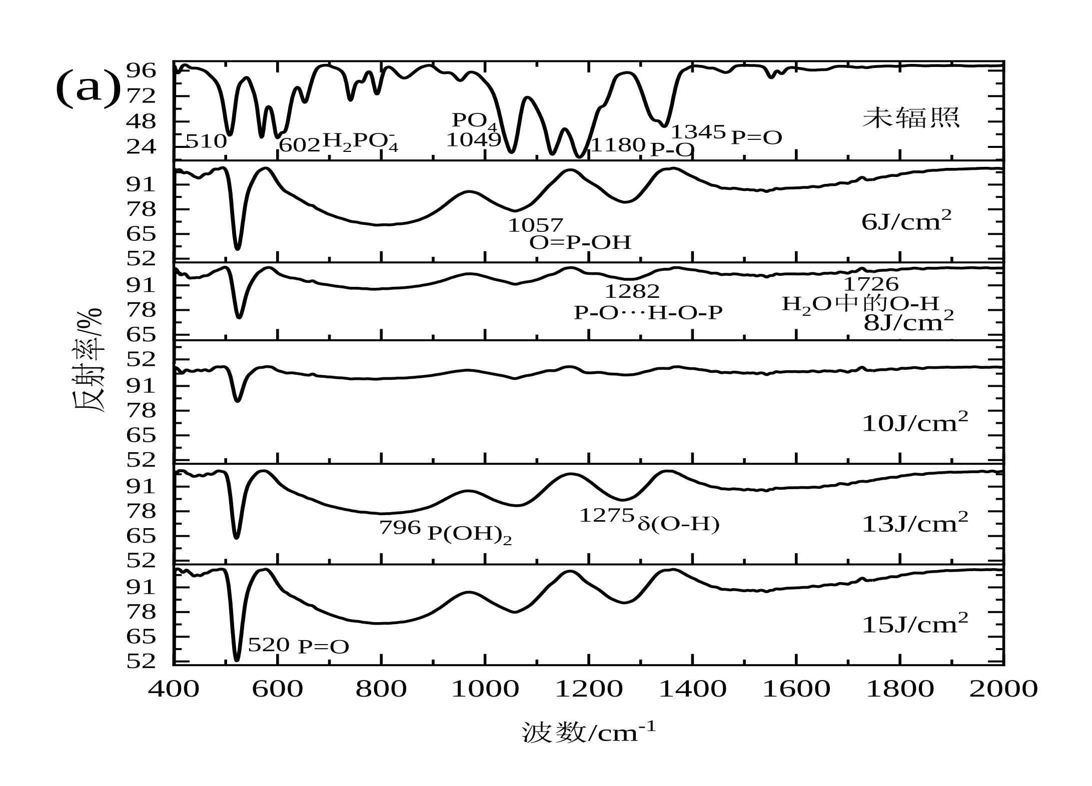
3.2 355nm 激光不同能量密度辐照 KDP 晶体的 IR 分析

为了研究辐照后 KDP 晶体化学键振动的变化和光学性能的变化，对 355nm 纳秒激光不同能量密度辐照的 KDP 晶体进行了红外光谱分析。1064nm 激光不同能量密度辐照 KDP 晶体的红外光谱的变化规律与 355nm 激光的相似，这里不再赘述。图 6 为 355nm 纳秒激光不同能量密度辐照 KDP 晶体后的红外反射光谱图。图 6(a)的波数范围是 200-2000cm^{-1}。图 6(b)的波数范围是 2000-4000cm^{-1}。从图 6 看到，未辐照的 KDP 晶体主要有 5 个吸收峰，分别位于 510、602、1049、1180、1345、2971、3149cm^{-1} 附近。在不同的能量密度激光辐照后，KDP 晶体的红外谱线发生了明显的变化，但谱线呈现相似的形状，都由 7 个宽的吸收带组成，分别位于 520、796、1057、1282、2342、2679、3619cm^{-1} 附近(图 6a 和 6b)。KDP 晶体红外光谱图各个特征峰对应的官能团振动模式详见表 3[17-19]。由于晶体不同的生长方式和生长过程，振动模式对应的谱峰峰位略有差别。由表 3 可知，未辐照 KDP 样品 510cm^{-1} 附近的吸收峰对应于 HO-P-OH 键的伸缩振动；辐照后，蓝移到 520cm^{-1} 附近(图 6a 和表 3)，尽管蓝移幅度不大，但蓝移后的谱峰峰形对称，峰顶尖锐，是典型的振动模式的峰。而蓝移的原因是因为 H 的移位阈能较小，辐照导致部分 H 原子失去后，可能有 P=O 键生成。波数在 602-900cm^{-1} 范

围内主要是 $H_2PO_4^-$基团中 P-O、P-OH、O-H 键的振动(图 6a 和表 3)。辐照后，这些化学键的振动模式全部消失，且在 796cm^{-1} 附近出现了宽的吸收带，可能是由于激光辐照的能量沉积，P-O、O-H 键空间构象改变，结构混乱引起的。波数在 1049 cm^{-1} 的吸收峰对应于 KDP 晶体中 PO_4 伸缩振动。辐照后，蓝移到 1057 cm^{-1} 附近(图 6a 和表 3)，说明 PO_4 四面体中 P-O 键的键合强度增大，表明 P-O 化学键失去了平衡，归因于辐照导致 PO_4 失去部分 O 原子。由于 O 原子的离位阈能仅次于 H 原子，所以推断其中部分 P-O 键断裂，失去 O 原子。结合上述分析，因辐照导致 $H_2PO_4^-$基团失去 H 原子，而同时又失去 O 原子，即以 H_2O 形式失去。相似的结论在激光损伤 KDP 晶体的拉曼光谱分析中曾报道过，激光与 KDP 晶体相互作用会产生高温高压区，使 KDP 晶体局部可能发生相变、脱水，生成其它磷酸盐，因此在拉曼光谱上显示出新峰[9]。波数在 1180 和 1345 cm^{-1} 的峰相应于 KDP 晶体的 P-O 和 P=O 键振动(图 6a 和表 3)。辐照后，两峰消失，且一个位于 1282 cm^{-1} 附近的宽的吸收带出现了，表明 P=O 键增多，有部分 O 原子失去(表 3)。波数在 2971 和 3149cm^{-1} 附近的吸收峰对应于 KDP 晶体的 O-H 键伸缩振动，辐照后，两峰消失(图 6b)，表明 KDP 晶体结构中的 O-H 键已不存在，激光辐照能量沉积的热效应使之以 H_2O 形式失去。KDP 晶体激光辐照后失水的现象曾有报道[9]。利用μ-XRD 分析发现 KDP 晶体在损伤点的产物为 $K_2H_2P_2O_7$ 和 KPO_3，由于 KDP 晶体失去 H_2O 后分解为 $K_2H_2P_2O_7$ 和 KPO_3 晶体[9]。但在 3619cm^{-1} 附近出现了代表 H_2O 中 O-H 键的伸缩振动峰(图 6a 和表 3)，这是损伤的 KDP 样品潮解，样品表面吸收了空气中的水分子引起的。红外高频光谱范围内主要对应轻原子构成的官能团的振动，在 KDP 晶体中表现为 H-O 键的振动模式。被不同能量密度辐照后的 KDP 晶体的红外光谱图中出现 3750 和 3900cm^{-1} 峰，归因于损伤后的 KDP 晶体的晶格被破坏，暴露出内部的羟基，而大量的羟基容易吸水潮解，H_2O 中 O-H 弯曲振动峰位于 1600-1800 cm^{-1}，图 6a 存在该特征峰。综上认为 3750 和 3900 cm^{-1} 新出现的峰是损伤的 KDP 晶体的潮解引起的。值得注意的是在 2342 和 2679cm^{-1} 附近出现了新峰(图 6b)，这归因于激光辐照后，P 和 H 形成的 P-H 键和 O=P-OH 结构振动[20-23](表 3)。

表 3 KDP 晶体红外光谱图各个特征峰对应官能团振动模式[17-19]

HO-P-OH 键伸缩振动峰(cm^{-1})	529
P-OH 键伸缩振动峰(cm^{-1})	846
P=O 键伸缩振动峰(cm^{-1})	1065
	1277
P-O···H-O-P 键伸缩振动峰(cm^{-1})	1274
$P(OH)_2$ 键伸缩振动峰(cm^{-1})	818
ν(OH)键伸缩振动峰(cm^{-1})	1582.8
δ(OH)键伸缩振动峰(cm^{-1})	1274.6
$\nu_1(PO_4)$键伸缩振动峰(cm^{-1})	1273.8
β(O-H)键伸缩振动峰(cm^{-1})	828.7
H_2O 中 O-H 弯曲振动峰(cm^{-1})	1600-1800
H_2O 中 O-H 的伸缩振动(cm^{-1})	3200-3600



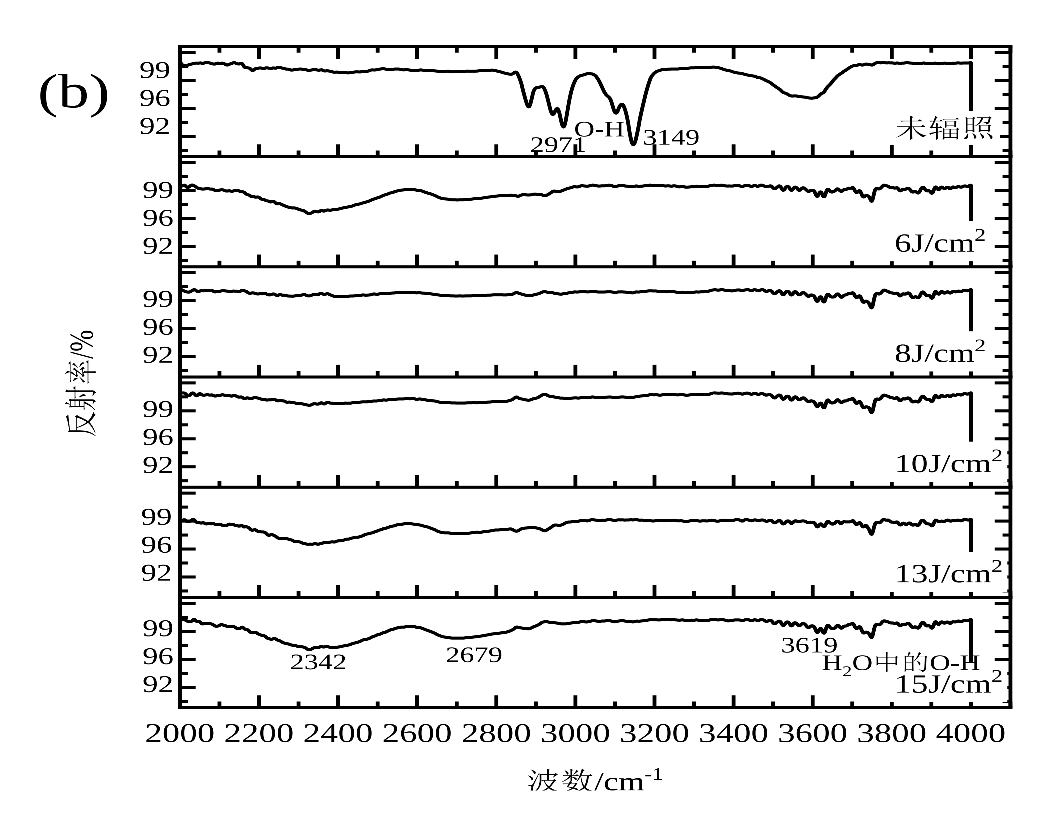


图 6 355nm 纳秒激光不同能量密度下辐照 KDP 晶体红外反射光谱图 (a)波数在 400-2000cm^{-1}; (b)波数在 2000-4000cm^{-1}

红外反射光谱体现了 KDP 晶体中 $H_2PO_4^-$的信息。由于激光烧蚀效应，辐照后，KDP 结构被破坏，链接 PO_4^{3-}的 H 键被打断，KDP 晶体脱水，H、O 原子离开表面。同时，激光辐照导致 KDP 晶体表面熔融损伤，表面粗糙度增大，反射率总体下降。

另外，从图 6a 和 6b 看到，KDP 晶体被 355nm 激光以 10J/cm^2 的能量密度辐照后，所有的谱峰强度都很低，这表明 KDP 晶体结构被严重损伤，原子的振动模式高度混乱，KDP 晶体在 10J/cm^2 的能量密度辐照下损伤最重。当激光的能量密度从 6J/cm^2 增大到 10J/cm^2 的过程中，反射谱中吸收峰强度逐渐减弱，这说明晶格原子的长程有序逐渐被破坏，原子的无序度增加，即 KDP 晶体中的部分氢键断裂，有 PO_4^{3-}片段生成，且官能团 $H_2PO_4^-$中原子的空间构象和振动模式越来越多，强度越来越弱。当激光的能量密度从 10J/cm^2 逐渐增大到 15J/cm^2 的过程中，谱峰的强度逐渐恢复，以 13、15J/cm^2 能量密度辐照后的 KDP 样品，其谱峰强度与 6J/cm^2 辐照后的相似。这些说明，被损伤的 KDP 晶体，在较高能量密度激光辐照后，被破坏的晶体结构退火修复，即氢键断裂后，形成的 PO_4^{3-}片段，在激光辐照热效应的作用下，发生了重组。这个过程可看作 KDP 晶体的激光热

退火，损伤结构得到重组修复，谱峰强度恢复。同时，表面粗糙度也有所恢复，反射率略有增加。该结论与高温退火热处理可以降低激光损伤的 KDP 晶体内部微缺陷浓度大致相同[11]。最近学者研究发现，532nm 波长激光在 KDP 晶体中引入的损伤，高温热处理后，谱峰的变化趋势与本实验中较高能量密度激光辐照后的变化基本一致[11]。这说明激光能量沉积的热效应，对损伤的 KDP 晶体有退火修复的功效。但 SEM 分析没有观测到高能量密度下的退火效应。因为红外光谱是微区分析得到 KDP 晶体的损伤中心区域的信息，即损伤最重区域的化学键变化，基于红外谱特征峰的变化，可以判断其内部晶格损伤的严重程度。而 SEM 反映晶体整体的形貌变化，由于 SEM 观测的区域较大，随着能量密度的增加，激光辐照产生的热应力造成 KDP 晶体碎裂。因此，在高能量辐照后，SEM 没有观测到明显的恢复。

4 总结

借助场发射扫描电子显微镜和红外光谱仪分析手段，研究 355nm 和 1064nm 的纳秒激光，不同能量密度辐照 KDP 晶体后的表面形貌、微结构、化学键振动和光学性能随激光能量密度的变化规律。SEM 观测发现，未辐照的样品表面平整；辐照后，随着激光辐照能量密度的增大，KDP 晶体表面产生明显碎裂，且损伤区域由中央碎裂核心区、熔融冲击压缩区和外围应力冲击区三部分组成；损伤区域面积随激光能量密度非线性地增大；而且，相同能量密度下，355nm 激光辐照形成的损伤面积远大于 1064nm 激光形成的损伤面积。红外光谱微区分析表明，355nm 激光的能量密度较低时，H 键断裂，KDP 晶体脱水，PO_4^{3-}四面体和 $H_2PO_4^-$基团的空间构象和 P-O、P-OH、O-H 键的键合随能量密度增大，无序度增加；当能量密度增加到 10J /cm^2 时，KDP 晶体的晶格长程有序严重破坏，$H_2PO_4^-$链段断裂成多种片段，化学键振动显著减弱，甚至消失；同时，晶体表面反射率下降；随着能量密度继续增大，在激光能量沉积热效应的作用下，损伤断裂的链段重组、修复，各种化学键振动模式再次出现，晶体表面的反射率随之增加。当激光辐照的能量密度持续增大，KDP 晶体再次被损伤。本文的研究结果为 KDP 晶体在 ICF 中充分使用提供了参考实验数据。KDP 晶体激光损伤后的透光性和缺陷类型需要进一步分析。

致谢 本工作由国家自然科学基金 (Grant No. 11675231), 四川省重点研发项目 (Grant No. 2022YFG0263)和引进人才项目 (Grant Nos. 21zx7109, 21zx7110)支持。

参考文献：

[1] ZHANG Ke Chong, WANG Xi Ming. Nonlinear Optical Crystal Materials Science (2nd Edition)[M]. Beijing: Science Press, 2005: 368-435 (in Chinese).（张克从，王希敏. 非线性光学晶体材料科学(第 2 版)[M]. 北京：科学出版社，2005：368-435.）

[2] ZHU Chengyu, LI Yuxin, YUAN Hang, et al. Evolution of laser-induced bulk damage in KDP crystal[J]. Optics Express, 2022, 30(2): 1327-1336. doi: 10.1364/OE.447094.

[3] SU Genbo, ZENG Jinbo, HE Youping, et al. Application of large-section KDP crystals in laser nuclear fusion studies [J]. Journal of Silica, 1997, 25(06): 93-95 (in Chinese). doi: 10.14062 /j .issn.0454 -5648.1997.06.013.（苏根博，曾金波，贺友平，等. 大截面 KDP 晶体在激光核聚变研究中的应用[J]. 硅酸盐学报，1997, 25(06): 93-95. doi: 10.14062 /j .issn.0454 -5648.1997.06.013.）

[4] JIANG Shao en, DING Yongkun, MIAO Wenyong, et al. Progress of laser inertial confinement fusion experiment in China[J]. Chinese Science: Physics, Mechanics and Astronomy, 2009, 39(11): 1571-1583 (in Chinese). doi: 10.1360/2009-39-11-1571. （江少恩，丁永坤，缪文勇，等. 我国激光惯性约束聚变实验研究进展[J]. 中国科学: 物理学 力学 天文学，2009, 39(11): 1571-1583. doi:10.1360/2009-39-11-1571.）

[5] QI Li Tao. Ultra-short pulse laser microfine machining technology[M]. Harbin：Harbin Engineering University Press, 2012：42-76 (in Chinese).（齐立涛. 超短脉冲激光微细加工技术[M]. 哈尔滨：哈尔滨工程大学出版社，2012：42-76.）

[6] LIAN Yafei, ZHAO Yuanan, ZHENG Guozong, et al. Optical and laser damage properties of 98% deuterium DKDP crystal in different crystal orientations[J]. Optical Materials, 2022, 134: 113130. doi: 10.1016/J.OPTMAT.2022.113130.

[7] LIU Chang, JU Xin, LIU Baoan, et al. Irradiation damage distribution characteristics of large-caliber DKDP elements[J]. Strong Laser and Particle Beam, 2021, 33(11): 105-113 (in Chinese). doi:10.11884/HPLPB202133.210198.（刘畅，巨新，刘宝安，等. 大口径 DKDP 元件的辐照损伤分布特性[J]. 强激光与粒子束， 2021, 33(11): 105-113. doi:10.11884/HPLPB202133.210198.）

[8] GUO Decheng, JIANG Xiaodong, HUANG Jin, et al. Effect of UV pulse laser annealing on damage resistance of KDP crystals[J]. Journal of Physics, 2013, 62(14): 484-489 (in Chinese). doi:10.7498/aps.62.147803.（郭德成，蒋晓东，黄进，等. 紫外脉冲激光退火发次对 KDP 晶体抗损伤性能的影响[J]. 物理学报，2013, 62(14): 484-

489. doi:10.7498/aps.62.147803.）

[9] LI Xiangcao. UV laser irradiation damage study of KDP crystal[D]. University of Science and Technology Beijing, 2021: 30-31 (in Chinese).（李香草. KDP 晶体紫外激光辐照损伤研究[D]. 北京科技大学, 2021：30-31）

[10] ZHAO Yuanan, SHAO Jianda, LIU Xiaofeng, et al. Problems of laser damage of optical components[J]. Strong laser and particle beam, 2022, 34(1): 57-68 (in Chinese). doi: 10.11884/HPLPB202234.210331.（赵元安，邵建达，刘晓凤，等．光学元件的激光损伤问题[J]. 强激光与粒子束，2022, 34(1): 57-68. doi: 10.11884/HPLPB202234.210331.）

[11] ZHANG Liyuan, WANG Shenlai, YANG Houwen, et al. Study on optical performance and 532nm laser damage of rapidly grown KDP crystals[J]. Optical Materials, 2021, 114: 110995. doi:10.1016/j.optmat.2021.110995.

[12] QIU Rong, JIANG Yong, GUO Decheng, et al. Study on the damage of molten quartz elements under simultaneous irradiation of multi-wavelength laser light[J]. Strong laser and particle beam, 2020, 32(1): 62-66 (in Chinese). doi: 10.11884/HPLPB202032.190479.（邱荣，蒋勇，郭德成，等.多波长激光同时辐照下熔石英元件的损伤研究[J]. 强激光与粒子束，2020, 32(1): 62-66. doi:10.11884/HPLPB202032.190479.）

[13] LI Yunfei, SHI Jinfang, QIU Rong, et al. Effect of 355 nm and 1064 nm dual-wavelength pretreatment on the damage properties of DKDP crystals[J]. Strong laser and particle beam, 2022, 34(6): 13-18 (in Chinese). doi:10.11884/HPLPB202234.220060.（李云飞，史晋芳，邱荣，等. 355 nm 和 1064 nm 双波长预处理对 DKDP 晶体损伤性质的影响[J]. 强激光与粒子束，2022, 34(6):13-18. doi:10.11884/HPLPB202234.220060.）

[14] XU Ziyuan, WANG Yueliang, ZHAO Yuan'an, et al. Different pulse width 355 nm wavelength laser induced crystal damage characteristics of DKDP[J]. Strong laser and particle beam, 2019, 31(09): 23-29 (in Chinese). doi: 10.11884/HPLPB201931.190164.（徐子媛，王岳亮，赵元安，等.不同脉冲宽度 355 nm 波长激光诱导 DKDP 晶体损伤特性[J].强激光与粒子束，2019, 31(09): 23-29. doi:10.11884/HPLPB201931.190164.）

[15] CHENG Jian, CHEN Mingjun, LIAO Wei, et al. Influence of surface cracks on laser-induced damage resistance of brittle KH_2PO_4 crystal[J]. Optics Express, 2014, 22(23): 28740-28755. doi: 10.1364/OE.22.028740.

[16] CHEN Heming, ZHAO Xinyan, WANG Jingli, et al. Principle and application of laser[M].Publishing House of Electronics Industry,2017：92-96.)(in Chinese).（陈鹤鸣，赵新彦，汪静丽编著.激光原理及应用[M].电子工业出版社,2017：92-96.）

[17] RAJESH P, SILAMBARASAN A, RAMASAMY P. Effect of crystal violet dye on the optical, dielectric, thermal and mechanical properties of < 0 0 1 > directed KDP single crystal[J]. Materials Research Bulletin, 2014, 49: 640-644. doi: 10.1016/j.materresbull.2013.10.007.

[18] PARIKH K D, DAVE D J, PAREKH B B, et al. Thermal, FT-IR and SHG efficiency studies of L-arginine doped

KDP crystals[J]. Bulletin of Materials Science, 2007, 30(2): 105-112. doi: 10.1007/s12034-007-0019-4.

[19] WU Mengli, LI Mingwei, WANG Pengfei, et al. Effect of EDTMPA on the quality of KDP crystal[J]. Journal of Crystal Growth, 2020, 540:125659. doi: 10.1016/j.jcrysgro.2020.125659.

[20] LIU Weiliang. Preparation and characteristics of functional materials (D) KDP crystal, BTO film and nanocrystalline crystal[D]. Shandong University, 2005: 41-43 (in Chinese).（刘伟良. 功能材料（D）KDP 晶体、BTO 薄膜和纳米晶的制备及特性研究[D]. 山东大学，2005：41-43.）

[21] BLINC R, HADZI D. The infra-red spectra of some ferroelectric compounds with short hydrogen bonds[J]. Molecular Physics, 1958, 1(4): 391-405. doi:10.1080/00268975800100461.

[22] LIU Wenjie. Study on the growth and performance of $K(D_xH_{(1-x)})_2PO_4$ crystal[D]. Shandong University, 2013: 79-81 (in Chinese).（刘文洁. $K(D_xH_{(1-x)})_2PO_4$ 晶体生长及性能的研究[D]. 山东大学，2013：79-81.）

[23] WENG Shifu. Fourier transform infrared spectral analysis[M]. Beijing：Chemical Industry Press, 2010：490-507 (in Chinese).（翁诗甫.傅里叶变换红外光谱分析[M]. 北京：化学工业出版社, 2010：490-507.）

(通讯作者:张丽卿　E-mail:liqingzhang07@163.com)

作者贡献声明

郜洋：论文起草；
张丽卿：提出研究思路，设计研究方案；
陈元攀、邱荣：进行实验；
王玉冉、马婷婷、周磊：采集、清洗和分析数据；
周鑫、郝辰春：论文最终版本修订。